

REVUE

# SCIENTIFIQUE

(REVUE ROSE)

DIRECTEUR : M. CHARLES RICHEL

NUMÉRO 5

TOME XLVI

2 AOUT 1890

Paris, le 31 juillet 1890.

Les Chambres vont être appelées à se prononcer à bref délai sur une question de la plus haute gravité. Il s'agit d'une modification du § 5 de l'article 21 de la loi du 15 juillet 1889 (sur le recrutement de l'armée).

La Commission de l'armée, nommée par la Chambre, vient de décider à l'unanimité que ce paragraphe ne pouvait pas être maintenu. En effet, il en résulte que, dans certains cas, des frères se suivant à moins de trois années révolues peuvent être obligés à servir trois ans chacun, ce qui est assurément abusif. M. Reille vient de proposer un amendement qui ferait disparaître cet inconvénient.

Le moment est donc bien choisi pour introduire dans la loi une modification plus efficace et dont la *Revue scientifique* a déjà signalé la nécessité. Le 21 décembre 1889, nous disions, en effet, à cette même place (p. 769) :

« Nous assistons à une rapide décroissance de la natalité française. Cela menace nos destinées. Tout législateur, tout bon citoyen devrait constamment avoir devant les yeux cette fatale décroissance, le seul et unique point sombre dans l'avenir de notre pays. Nulle bonne loi, qui ne songerait pas à la diminuer. Aussi une loi relative au recrutement doit-elle être faite non seulement pour l'année présente, mais encore pour les années qui viendront. Par conséquent, si l'on favorise les nombreuses familles, sans diminuer d'un seul soldat le contingent, on aura sauvegardé l'avenir et assuré la force des contingents futurs. »

Nous n'avons rien à retirer de ce que nous disions en 1889. Loin de là, la situation démographique de la France n'a fait que s'aggraver. Mais le cri d'alarme jeté en plein Sénat, il y a dix ans, par M. Léonce de Lavergne, commence à trouver de l'écho. M. Raoul Frary, dans son *Péril social*, Guyau, dans son beau livre de *Irréligion de l'avenir*, M. A. Dumont, dans le volume intitulé : *Dépopulation et civilisation* qui vient de paraître, hier encore M. Lagneau, dans une longue communication faite à l'Académie de médecine, tous sont d'accord pour engager le législateur à prendre

des dispositions favorables à l'accroissement de la population.

Dans un article paru ici même (1<sup>er</sup> novembre 1884), M. Javal a donné l'énumération, assurément incomplète, des mesures à prendre pour venir en aide à la natalité. Dès cette époque, il signalait, comme indispensable, une modification de la loi de recrutement. Peu après, il se faisait élire député pour pouvoir porter à la tribune les questions démographiques. Nous signalons tout particulièrement aujourd'hui le discours qu'il prononça le 14 janvier 1889, pour demander qu'un seul homme par famille fût pris pour faire la première partie du contingent. Les arguments de l'orateur étaient précis, convaincants, et si son amendement ne fut pas adopté, cela tient à des raisons politiques : la Chambre voulait à tout prix éviter un retour de la loi devant le Sénat.

Par une rare bonne fortune, la question soulevée par M. Javal va revenir à l'occasion de l'amendement Reille. Il faut qu'elle soit reprise, et au nom de tous ceux qui ont souci de l'avenir de notre pays, nous faisons un chaleureux appel au Parlement.

D'ailleurs, en modifiant la loi de recrutement dans le sens que nous demandons, les députés sont sûrs de contenter un grand nombre d'électeurs et de n'en mécontenter aucun. Ainsi peut être modifiée une loi dans un sens à la fois patriotique et démocratique, sans léser aucun intérêt particulier et sans demander un centime aux contribuables (1).

(1) Nous disions en 1889 :

« C'est une sottise que de parler ici de l'égalité : le fait d'avoir ou de n'avoir pas un frère aîné est aussi bien un fait du hasard, pour tel ou tel conscrit, que le fait de tirer au sort dans une urne. Il y a toutefois cette énorme différence que, dans le système que nous préférons, le sort ne peut plus frapper à l'excès les familles nombreuses, celles qui ont déjà de si lourdes charges et qui, par le fait même de leur nombre, ont rendu à la patrie ce premier service de lui donner des enfants.

« L'égalité des pères de famille, voilà ce qui est au moins aussi intéressant que l'égalité des conscrits ; et la disposition que M. Javal propose remédierait en partie, mais en partie seulement, à cette inégalité qui frappe précisément les pères de famille les plus dignes d'intérêt. »



ULTIMHEAT®

## CHIMIE

## La constitution de la benzine.

Le 11 mars de cette année, la Société allemande de chimie célébrait le jubilé de Kékulé, le savant éminent qui, il y a vingt-cinq ans, découvrait la constitution de la benzine et des corps de la série aromatique. Il nous a paru intéressant de reproduire le discours prononcé à cette occasion par M. Adolf von Baeyer. On y trouvera, non un plaidoyer en faveur d'une doctrine adoptée aujourd'hui par tous, mais des vues nouvelles sur la nature intime de la benzine et de ses dérivés.

Nous célébrons aujourd'hui le vingt-cinquième anniversaire du jour où Kékulé a fondé sa théorie de la benzine. Malgré les résultats merveilleux qu'a amenés cette théorie, les progrès inouïs qu'elle a réalisés dans notre science, on peut se demander si elle était juste. N'a-t-elle été utile qu'en facilitant l'étude de la chimie organique, ou bien possède-t-elle une base inébranlable, qui lui donne un degré de certitude égal à celui de la théorie atomique, par exemple ?

La difficulté qu'on rencontre à aborder de pareils problèmes devient bien moindre si l'on fait usage des schémas que nous devons à Kékulé lui-même.

Il semble qu'on ne se fasse pas toujours une idée bien nette de la valeur que celui-ci attribuait à ces symboles; car on affirme souvent que c'est van 't Hoff qui le premier a comparé l'atome de carbone à un tétraèdre, et a de la sorte permis la localisation des atomes dans l'espace. Il n'en est pas ainsi, comme le prouve la déclaration suivante de Kékulé, par laquelle il annonçait, dès 1867, la création de ses schémas (1) :

« On peut éviter l'imperfection des schémas anciens, si, au lieu de placer les quatre atomicités du carbone dans un plan, on les fait partir de l'atome comme centre suivant la direction des axes de l'hexaèdre, de façon à ce que ces lignes se terminent dans les plans du tétraèdre. »

Ainsi Kékulé se représentait dès ce moment l'atome de carbone comme van 't Hoff ne l'a fait que sept ans plus tard. Celui-ci a développé les idées que Kékulé n'avait parfois fait qu'indiquer.

Il en est des schémas de Kékulé comme de la théorie électro-magnétique de la lumière, de Maxwell, dont Hertz dit (2) : « On ne peut étudier cette théorie sans avoir parfois la sensation que les formules mathématiques possèdent une vie propre, une raison spéciale : il semble qu'elles soient plus intelligentes que nous, plus intelligentes même que celui qui les a établies; elles donnent plus que ce que celui-ci y cherchait. Ceci n'est pas impossible. Il en est ainsi chaque fois que les

formules sont vraies au delà de ce que l'on voit en les établissant. Mais des formules aussi compréhensives ne sauraient être trouvées que si l'on s'applique à saisir la moindre parcelle de vérité que la nature nous laisse entrevoir. »

En quoi donc les schémas de Kékulé étaient-ils plus profonds qu'il ne le soupçonnait lui-même? que contenaient-ils de plus que ce qu'il y avait mis? La réponse est facile. Kékulé s'imaginait la position des atomes dans l'espace de la façon représentée par ses schémas; mais il admettait en même temps que les quatre atomicités du carbone ont même valeur et peuvent échanger leur place, de sorte que, pour chaque combinaison d'un atome de carbone avec quatre éléments divers, il n'existe qu'une seule position d'équilibre. Il supposait également qu'à la température ordinaire il existe certains mouvements qui, nous le savons maintenant, ne se produisent qu'à une température plus élevée. Il est très possible aussi que d'autres éléments tétravalents ou d'une atomicité plus élevée encore ne partagent pas ces propriétés du carbone, qu'il n'existe, par exemple, pour l'atome de silicium qu'une seule manière de se combiner à quatre éléments différents; on admet de même — à tort ou à raison — qu'il n'existe pas d'isomères de position de l'iode de méthyléthylpropylbutylammonium. Il existait donc dès alors, au moins pour beaucoup de chimistes, une stéréochimie du carbone. C'est là le seul point que Kékulé n'a pas su apprécier; le grand et incontestable mérite de van 't Hoff est de l'avoir compris et mis en valeur.

Une autre propriété importante de ces modèles est l'angle que font ensemble les fils, lorsqu'on représente certaines combinaisons du carbone. Quiconque s'en est servi a pu observer que ces angles disparaissent presque ou tout à fait, lorsqu'on unit 5 ou 6 atomes de carbone pour former une chaîne fermée. Il faut noter que van 't Hoff a fait la remarque que 6 de ses tétraèdres forment un anneau complet, lorsqu'on les fait coïncider par un sommet dans la direction des attractions. Mais il semble que personne n'ait avant lui cherché la signification des angles que font les axes dans d'autres combinaisons, par exemple l'éthylène ou le triméthylène. Pourtant ils sont aussi importants que les rapports dans l'espace, pour l'intelligence de la constitution d'un corps; c'est ce que j'ai essayé de prouver dans la « théorie des tensions ».

Comme les deux idées mécaniques de tension et de pression vont jouer un rôle des plus importants dans le développement qui suit, je crois utile d'exposer d'abord comment on peut transporter ces concepts dans le domaine de la chimie.

Soit, par exemple, l'éthane ( $C^2H^6$ ); les deux atomes de carbone qu'il contient sont pressés l'un contre l'autre par une force qui est la résultante des forces d'attraction de tous les atomes du corps, et qui a la direction de la ligne qui unit les deux atomes. Nous ap-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, N. F., 3, 218.(2) Voir la *Revue scientifique* du 26 octobre 1889, p. 515.

pellérons cette force la pression, car elle est tout à fait analogue à ce qu'on nomme pression en mécanique.

Dans l'éthylène ( $C^2H^4$ ), il est généralement admis que deux atomes de carbone sont unis en échangeant entre eux quatre affinités. La stabilité de cette liaison double est bien moindre que celle du mode d'union par une seule atomicité de chaque atome. On peut trouver deux raisons différentes pour expliquer le fait : ou bien la disparition de deux atomes d'hydrogène a diminué la force d'attraction qui unit les atomes de carbone entre eux; ou bien la cause de l'affaiblissement de la liaison est que les deux affinités n'agissent plus dans la même direction que dans l'éthane. Afin d'élucider la question, on peut étudier les chaînes fermées composées de plusieurs groupes méthylènes. Dans ces combinaisons, ce sont toujours les mêmes radicaux  $CH^2$  qui sont unis entre eux en plus ou moins grand nombre; si l'on remarque des différences en ce qui concerne la stabilité de la combinaison, il faut l'attribuer au changement de direction des axes, visible d'après les schémas. Cette hypothèse est confirmée par le fait que la chaîne fermée, où le changement de direction est le plus grand — le triméthylène — est le corps le moins stable de ce groupe. J'en conclus que la même cause agit dans l'éthylène, que l'on peut considérer comme une chaîne fermée analogue au triméthylène.

On peut s'expliquer cette diminution de l'affinité corrélative au changement de direction des atomicités, en les comparant à des fils métalliques flexibles. Mais on ne saurait appliquer ici le procédé ordinaire de la mécanique, où l'on décompose les forces d'après un parallélogramme suivant les différentes directions de l'espace; car une affinité n'agit jamais que comme une unité et ne saurait être décomposée en plusieurs autres agissant dans des directions diverses.

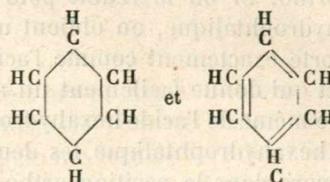
Les ressorts flexibles servent à montrer qu'une force unique, indivisible, est affaiblie en se déplaçant de sa direction primitive. Ce sont là des images qui rendent sensibles aux yeux les lois des phénomènes chimiques, mais qu'il ne faut jamais confondre avec les faits eux-mêmes. Il ne faudrait de même pas s'imaginer, d'après les modèles de Kékulé, que le chimiste conçoit les valences sous la forme de fils métalliques.

Je nommerai tension la force qui est représentée ici par ces fils. Il est clair qu'elle agit en sens inverse de la pression, et que ces deux forces peuvent en certaines circonstances se compenser exactement. Ainsi l'on peut concevoir que, grâce à une forte pression, un composé instable, tel que l'éthylène, acquiert des propriétés semblables à celles d'un corps saturé. Cette union plus intime pourrait se produire en remplaçant les atomes d'hydrogène par d'autres groupes.

Kékulé a publié tout d'abord sa théorie de la benzine dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, le 27 janvier 1865, il y a vingt-cinq ans. Puis il en donna

un développement plus complet en langue allemande, dans le fascicule des *Annales de Liebig*, paru le 6 février 1866.

Il proposait à ce moment deux formules :



Il donnait la préférence à la dernière, qu'on désigne couramment sous le nom de formule de Kékulé. Nous verrons bientôt que ces deux formules sont exactes, c'est-à-dire que, réunies, elles expliquent mieux les faits connus que toute autre formule.

En établissant sa théorie, Kékulé avait pris pour point de départ le nombre considérable des produits de substitution.

De nombreux chimistes suivirent ses traces, et obtinrent une série presque illimitée de produits de substitution, qui apportèrent des preuves toujours nouvelles de la justesse de la théorie. En même temps, on voyait naître de nouvelles formules, qui remplissaient tout aussi bien les desiderata de la théorie de Kékulé, et semblaient, sous plusieurs rapports, mieux expliquer les propriétés spéciales de la benzine. Telle est la formule prismatique de Ladenburg, la formule en diagonale de Claus; celle de Dewar, qui manque de symétrie, ne mérite pas d'être examinée.

Il s'agissait dès lors de décider laquelle de ces trois formules était la vraie.

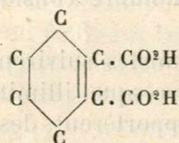
Tout d'abord, on reconnut la fausseté de la formule prismatique : si l'on transforme la benzine en hexaméthylène, dans la formule de Kékulé, les trois positions en para (1) restent intactes, tandis que dans la formule prismatique deux se transforment en groupements ortho; une seule persiste.

Si l'on peut prouver qu'en réduisant une combinaison benzénique pour en faire un dérivé de l'hexaméthylène, deux positions para restent conservées, la fausseté de la formule prismatique sera démontrée. On y arrive ainsi : l'éther dioxytéréphtalique fournit, par réduction, de l'éther succinylsuccinique. Dans le premier, les carboxyles et les hydroxyles sont dans la position para; il en est de même du second : aussi deux groupements para sont conservés. Ladenburg a opposé à cette argumentation que, dans la transformation de l'éther dioxytéréphtalique en éther succinylsuccinique, les atomes d'oxygène peuvent se déplacer d'un carbone à l'autre. Je crois le fait peu probable; mais

(1) Il nous semble utile de rappeler que les termes ortho, méta et para indiquent la position respective des radicaux unis aux atomes de carbone du noyau benzénique; si l'on numérote ces atomes, ces termes correspondront respectivement aux positions 1 et 2; 1 et 3; 1 et 4.

je pense inutile d'approfondir la question, car on peut donner de ce que j'avance une autre preuve, qu'il est impossible de réfuter.

L'acide phtalique contient ses deux carboxyles dans la position ortho. Si on le réduit pour en faire de l'acide hexahydrophthalique, on obtient une substance qui se comporte exactement comme l'acide diméthylsuccinique, et qui donne facilement un anhydride; il n'en est pas de même de l'acide hexahydroisophtalique. Dans l'acide hexahydrophthalique, les deux carboxyles sont donc encore dans la position ortho, alors que la formule prismatique exigerait la position méta. Il existe aussi un acide tétrahydrophthalique qui se transforme très facilement en anhydride, et, par oxydation, en acide adipique. Celui-ci doit également appartenir à l'orthosérie, car ces deux conditions ne sauraient être remplies que par un acide de la formule de constitution :



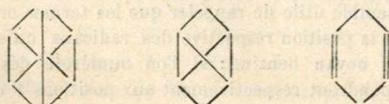
Aussi faut-il rejeter la formule prismatique, malgré toute son élégance.

Ce résultat a une très grande importance au point de vue de la stéréochimie; car le prisme a des propriétés géométriques qu'il est difficile de faire concorder avec les connaissances acquises d'autre part. Ainsi il serait difficile de comprendre comment, dans cette formule, l'acide phtalique pourrait donner un anhydride.

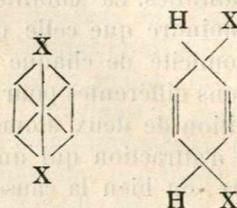
En second lieu, il fallait étudier le degré de justesse de la formule diagonale de Claus :



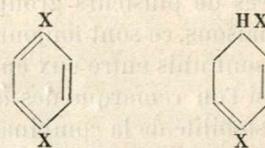
D'après son auteur, cette formule contient trois lignes d'union en diagonale, et comme les atomes groupés ainsi sont plus éloignés l'un de l'autre qu'à la périphérie, ils se comportent différemment et leur union est moins stable. Si cette idée est vraie, on devrait s'attendre à ce que, après la disparition de l'une des lignes d'union diagonales, les deux autres persistent. Au lieu de cela, on ne put constater par l'expérience que des unions doubles, et on en conclut que les combinaisons de la parasérie ne peuvent exister dans la benzine. Claus a émis alors l'idée que les deux groupements para, restants, peuvent se transformer en unions doubles :



On voit immédiatement qu'il serait facile de résoudre la question par la réduction de l'acide téréphtalique. Si Claus est dans le vrai, l'acide dihydrique qui prend naissance d'abord devrait avoir la formule :



D'après la formule de Kékulé, on aurait dû trouver un acide possédant la constitution suivante :



L'expérience a montré qu'en réduisant avec de grandes précautions, on produit un acide bibasique qui répond aux vues de Claus. Mais, au même moment, on fit d'autres observations qui montrent qu'on arrive au même résultat en adoptant la formule de Kékulé.

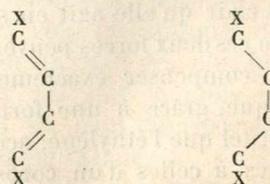
En effet l'acide dihydrique



fournit par réduction un acide tétrahydrique de la constitution suivante :



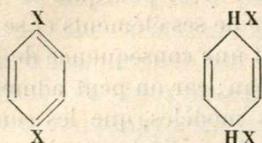
Ici donc la réduction s'est de même opérée comme s'il existait un groupement para facile à dissocier. Afin de lever les doutes qui pourraient subsister à ce sujet, j'ai entrepris, en collaboration avec M. Rupe, la réduction de l'acide muconique et je suis arrivé au même résultat :



L'acide muconique fournit de même un acide hydro-muconique de formule analogue; l'on voit donc que l'addition d'hydrogène dans la position para n'exige pas la présence d'un radical para dans le composé. Dès

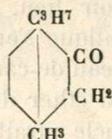


lors, la réduction de l'acide téréphtalique s'explique d'après la formule de Kékulé :

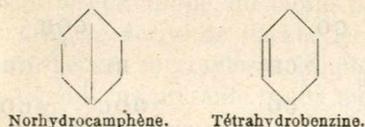


Ce résultat se confirme par le fait qu'il existe des dérivés de la chaîne fermée hexaméthylène, qui, selon toute vraisemblance, appartiennent à la parasérie, et n'en sont pas moins entièrement différents des produits de réduction de la benzine.

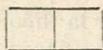
Beaucoup de chimistes admettent pour le camphre la formule :



S'il en est ainsi, l'hydrocamphène retiré du bornéol par Kachler et Spitzer est un dérivé de l'hydrocarbure isomère de la tétrahydrobenzine, que je propose de nommer norhydrocamphène,



et qu'on peut aussi considérer comme un dérivé du tétraméthylène analogue à la naphthaline.



Ensuite de cette constitution, il est très résistant aux agents d'oxydation.

Si le fait se confirme, on saura que la liaison para qu'on rencontre dans l'hexaméthylène est constante, et n'a pas les caractères d'une union double de deux atomes voisins.

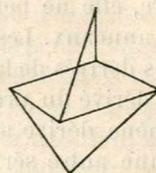
Mais on peut aller plus loin, et émettre les mêmes considérations au sujet de la dihydrobenzine.

D'après Claus, le premier produit de réduction de la benzine aurait la forme suivante :



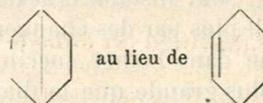
Si l'on se représente les atomes de cette substance disposés de telle sorte qu'il y ait une déviation aussi faible que possible de l'axe d'attraction des atomes de carbone, on obtient le tétraméthylène, dans lequel les atomes de carbones opposés sont unis par un

atome de carbone. Les atomes de carbone forment le modèle un octaèdre.



Or on ne voit pas pourquoi un corps ainsi constitué serait assez instable pour se transformer immédiatement en une chaîne fermée avec deux liaisons à quatre atomicités. Si l'on parvient à le produire, je pense qu'il différera de la dihydrobenzine, et, par le fait même, la théorie des groupements para sera définitivement renversée.

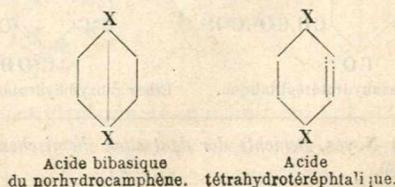
L'étude des produits de réduction de l'acide téréphtalique a montré que l'anneau de la benzine a pour origine une chaîne fermée où il existe trois liaisons doubles, c'est-à-dire où les six atomes de carbone sont unis deux à deux par l'échange de quatre atomicités. On pourrait s'imaginer pourtant que, dans des circonstances données, il peut naître de la benzine des corps qui ne correspondent pas à la formule de Kékulé. Il pourrait se faire, par exemple, que, dans la production de la tétrahydrobenzine, deux atomes de carbone opposés s'unissent entre eux, et l'on aurait alors le norhydrocamphène :



On peut répondre à ceci que le fait est possible, et qu'il y a certainement des conditions où la benzine se transforme en un dérivé de la famille des camphres, de même que le camphre se convertit en cymène, homologue de la benzine. Mais cette réaction n'est pas simple et ne saurait se produire dans les conditions ordinaires.

Dans la benzine, les atomes de carbone voisins sont seuls unis entre eux ; la liaison d'atomes éloignés ne permettrait pas cette stabilité de l'anneau, qui persiste même dans l'hexaméthylène. Ce fait est démontré par l'impossibilité d'obtenir un anhydride de l'acide hexahydroisophtalique ; il ne manquerait pas de se former, si la combinaison était moins stable.

Il faut donc considérer l'acide tétrahydrotéréphtalique comme un dérivé de la benzine ; il n'en est pas de même de son isomère, qu'on n'a pas encore pu préparer, l'acide bibasique du norhydrocamphène :





ULTIMHEAT®

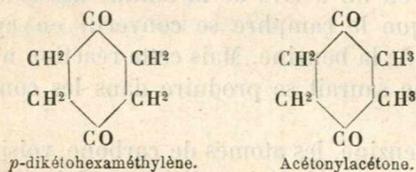
VIRTUAL MUSEUM

La benzine doit, malgré la stabilité de son noyau, être considérée comme une chaîne fermée, et, lorsque la réaction est régulière, elle ne peut donner que des chaînes fermées à six anneaux. Les acides hydrotéréphtaliques sont de vrais dérivés de la benzine, de même que le propane est un dérivé du propylène. Il se peut que le norhydrocamphène dérive aussi de la benzine, mais il appartient à une autre série, et ses relations avec celles-ci sont les mêmes que celles du triméthylène avec le propylène.

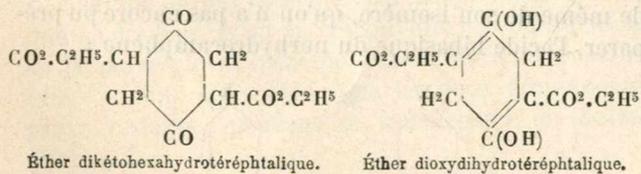
Après avoir démontré qu'à la benzine ne convient ni la formule prismatique ni celle en diagonale, il ne reste qu'à appliquer celle de Kékulé. Mais celle-ci contient des atomes unis par liaison double, et comme la benzine se comporte tout autrement que les corps de cette sorte appartenant à la série grasse, il faut déterminer tout d'abord si, dans les chaînes fermées qui ne sont pas dérivées de la benzine, on peut démontrer l'existence de forces capables de modifier le mode d'union par l'échange de quatre atomicités.

Une simple considération toute mécanique montre qu'il doit exister ce que nous avons nommé une pression entre les membres d'une chaîne fermée. Elle est causée par leur tendance à se rapprocher du centre par suite de leur action à distance (attraction intra-moléculaire de Wislicenus). Cette pression se manifeste non seulement par la stabilité de combinaisons qui, à l'état de chaîne longue, sont instables (hexakétométhylène de Nietzki), mais de plus par des changements de place des atomes comme dans l'éther succinylsuccinique; elle est d'autant plus grande que le diamètre de l'anneau est plus petit.

Le *p*-dikétohexaméthylène est une acétonylacétone en chaîne fermée :



Il se comporte absolument de même. Si, dans la formule du *p*-dikétohexaméthylène, on ajoute deux radicaux carbéthoxyles dans la position para, on obtient l'éther succinylsuccinique. Il est hors de doute qu'à l'état ordinaire, on ne saurait considérer celui-ci comme un éther dikétohexatéréphtalique, mais comme un éther dioxydihydrotéréphtalique (1) :

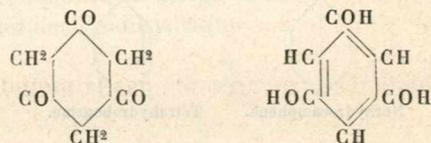


(1) Bayer et Noyes, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXII, p. 2169.

L'introduction du carbéthoxyle dans la molécule dikétohexaméthylène rend mobile l'hydrogène uni aux atomes de carbone. C'est pourquoi le groupe CO.CH intervient la place de ses éléments et se transforme en C(OH) = C. C'est une conséquence de la pression qui existe dans l'anneau; car on peut admettre, d'après ce que montrent les modèles, que les centres de gravité de deux atomes unis par l'échange de quatre atomicités sont plus voisins que lorsque la liaison est simple. Nous considérerons cette hypothèse comme démontrée.

D'après ces principes, lorsque l'éther dikétohexahydrotéréphtalique se transforme en éther dioxydihydrotéréphtalique, l'anneau se rétrécit. S'il était possible d'empêcher cette diminution de l'anneau, par exemple en y plaçant un cylindre solide, le déplacement des atomes ne pourrait avoir lieu, la molécule d'éther dikétohexahydrotéréphtalique s'enroulerait autour du cylindre comme un anneau de caoutchouc tendu; elle ne se transformerait en éther dioxydihydrotéréphtalique que lorsque l'obstacle aurait été levé.

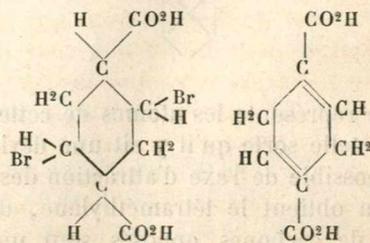
La phloroglucine se comporte exactement de même. Comme dérivé de l'éther malonique, elle a la formule du trikétohexaméthylène. Mais ce corps n'est pas stable et se contracte par suite de la pression intérieure, pour donner de la trioxybenzine.



La similitude des phénomènes observés dans l'éther succinylsuccinique et la phloroglucine a une très grande importance pour la théorie de la benzine. Elle prouve que, dans le noyau benzénique de la phloroglucine, il existe trois doubles unions, dont l'origine et la façons de se comporter en présence des réactifs sont identiques à celles des deux liaisons doubles de l'éther succinylsuccinique.

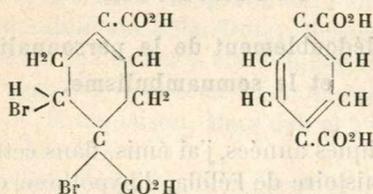
Passons à présent à l'étude de l'acide téréphtalique.

Prenons pour point de départ un acide hexahydrotéréphtalique bibromé, dans lequel les atomes de brome sont dans la position para; nous pourrions, par la soustraction de deux molécules d'acide iodhydrique, atteindre un effet en tout semblable à ce qui se passait dans l'acide dikétohexahydrotéréphtalique par la contraction de la molécule :



Les liaisons atomiques doubles contenues dans cette formule se comportent, dans leurs produits d'addition, de telle façon, qu'on peut affirmer qu'elles existent dans la même forme dans l'acide succinylsuccinique.

Afin d'imiter la transformation par contraction du trikéthoxyméthylène en trioxybenzine, il faudrait partir de l'acide tribromhexahydrotéréphtalique où les atomes de brome occuperaient les positions 1, 3, 5. Mais, comme celui-ci est inconnu, on peut lui substituer le bromure de l'acide dihydrotéréphtalique 1, 4. On peut admettre, en effet, que les atomes de brome disparaissent sous la forme d'acide bromhydrique en s'unissant à l'hydrogène uni aux atomes de carbone voisins.



Le phénomène correspond visiblement à la contraction de la phloroglucine; mais le produit, l'acide téréphtalique, a des propriétés qui montrent que les liaisons doubles contenues dans la phloroglucine n'existent plus dans l'acide téréphtalique, du moins plus dans la même forme. Ainsi le dérivé de l'acide téréphtalique correspondant à l'éther succinylsuccinique — l'acide dioxytéréphtalique — ne présente pas la moindre tendance à la transformation tautomère. Les mêmes phénomènes se passent, mais dans l'ordre inverse, lorsqu'on réduit l'acide téréphtalique.

La théorie de la benzine doit nous rendre compte de ce changement de propriétés.

On peut admettre tout d'abord que l'action à distance croît dans une proportion bien plus rapide que l'éloignement des atomes ne diminue. On peut penser que c'est seulement lorsque se forme la troisième liaison double, que les atomes sont assez rapprochés et que la pression interne devient aussi grande que celle qu'il faut admettre dans la benzine. Dans ce rapprochement intime de six atomes de carbone, la double liaison persiste-t-elle dans la forme où elle existait dans la dihydrobenzine, ou bien subit-elle une modification analogue à ce que Kékulé cherchait à exprimer dans sa formule d'oscillation, Armstrong et moi dans la formule centrique? La question n'est pas encore résolue. Toutes nos méthodes d'investigation ne nous apprennent sur la constitution des corps que l'enchaînement des atomes; nous ne savons rien de ce que deviennent les valences. Nous sommes aussi peu capables d'indiquer la constitution de la benzine en tenant compte des valences, que s'il s'agissait de la molécule d'azote libre. De ce qu'en se combinant avec l'hydrogène l'azote se comporte comme un corps trivalent, il n'en résulte pas que le symbole  $Az = Az$  soit

une image exacte de la constitution de sa molécule en est de la benzine par rapport à l'atome de carbone, comme de la molécule d'azote par rapport à l'atome d'azote. C'est une charpente solide dont les atomes d'hydrogène sont remplaçables par d'autres radicaux simples ou composés. Si sa cohésion devient moindre en un point — soit par addition, soit par déplacement — on ne voit jamais apparaître que des unions atomiques doubles.

On peut donc énoncer la théorie de la benzine de la façon suivante.

La benzine est un anneau formé de six groupes CH. La stabilité des combinaisons qu'elle forme dépend de la nature et de la place des radicaux qui ont été substitués à l'hydrogène; on ne saurait encore rendre compte de ce phénomène. Il est possible que sa cause réside en un élargissement ou un rétrécissement de l'anneau.

La combinaison de la benzine la moins stable est la phloroglucine. Elle contient trois unions atomiques doubles, qui ne sont guère plus solides que celles de la série grasse.

La naphthaline et le phénanthrène occupent une position moyenne, car ces corps résistent à l'action du permanganate de potasse. Il faut admettre en eux l'existence de liaisons doubles d'une solidité moyenne.

Les combinaisons les plus stables sont la benzine libre, les phénols et les produits analogues. Les unions doubles ne s'y rencontrent que sous certaines conditions. L'anneau de la benzine tend à se rapprocher d'un état que l'on pourrait appeler la « benzine idéale » dans lequel les six groupes CH seraient unis avec une force extraordinaire, de sorte que la chaîne serait absolument symétrique, et la quatrième valence du carbone ne nous serait plus perceptible. Dans cet état, l'atome de carbone semble donc trivalent; on obtient la formule correspondant à cette idée lorsqu'on unit par des traits simples les six groupes CH de la benzine. Mais afin de mieux mettre en relief la valeur de ces traits, qui ont un sens différent de ceux employés comme symbole d'une union simple ordinaire, je propose de représenter la benzine idéale par la formule à laquelle j'ai donné le nom de « centrique »; les flèches indiquent à la fois la constitution parfaitement symétrique et la forte pression dirigée vers l'intérieur.

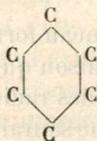
Les deux états-limites de la benzine sont donc exprimés par la formule de Kékulé et par la formule centrique :



Il faut comprendre que le symbole de Kékulé exprime qu'il existe dans la benzine trois unions doubles qui sont analogues à celles des corps non saturés de la

série grasse. La constitution de l'anneau benzique dans un dérivé quelconque correspond à un état intermédiaire. La formule de Kékulé peut donc être conservée pour l'usage courant.

Ma tâche est remplie. Nous avons pu nous convaincre que le mode d'action de la benzine dans ses diverses combinaisons correspond tantôt à la formule de Kékulé, tantôt à la formule centrique. Celle-ci est absolument équivalente à la toute première qu'ait établie Kékulé :



où il n'explique pas non plus la disparition des six atomicités restantes du carbone. Ainsi, après ce long détour, nous avons fini par revenir au point d'où Kékulé était parti, à la formule qu'il croyait correspondre le mieux à la nature des choses.

La théorie émise par lui, il y a vingt-cinq ans, n'était pas simplement une hypothèse heureuse, permettant les progrès de la science, mais destinée à passer; après un si long intervalle de temps et un développement inouï de nos connaissances, elle reste encore la meilleure expression des faits.

C'est lui qui, le premier, a émis l'idée que les atomes de carbone ne forment pas seulement des chaînes simples ou ramifiées, mais peuvent aussi se disposer en anneaux. L'expérience a confirmé cette hypothèse et a montré que ces chaînes fermées jouent un rôle des plus considérables dans la nature organique. Elle a prouvé que, dans le nombre infini des combinaisons les plus simples, les anneaux semblables à la benzine jouissent de la stabilité la plus grande.

En célébrant aujourd'hui la fondation de la théorie de la benzine, nous fêtons aussi celle de la chimie du carbone. Car la formule de la benzine n'est que la conclusion de la théorie de la tétravalence du carbone et de l'enchaînement des atomes établis par Kékulé sept ans auparavant.

Lorsqu'il débuta dans la science, on commençait à se faire une idée nette de la constitution des combinaisons oxygénées et azotées les plus simples. Mais les ténèbres régnaient encore sur tout ce qui concerne les hydrocarbures et les composés hydrocarburés.

Ils apparaissaient, selon l'expression de Dumas, comme des systèmes planétaires dirigés par une force analogue à la gravitation, mais soumise à des lois bien plus compliquées.

Kékulé a montré alors que la combinaison des atomes se fait, en vertu de leurs propriétés spécifiques, suivant les nombres les plus simples. Les lois de la mécanique ne suffisent pas pour rendre compte de la constitution de la matière; la connaissance des pro-

priétés spécifiques des atomes doit précéder l'application de la mécanique. Cette connaissance structurale, nous la devons à Kékulé; sa théorie de la benzine a été la clef de voûte de l'édifice scientifique, que nous tous, chimistes, nous travaillons à élever toujours plus haut. Il a, par un trait de génie, aperçu dans la clarté de sa pensée ce que nul œil humain n'a vu et ne verra jamais, la structure même des atomes.

A. VON BAEYER.

## PSYCHOLOGIE

### Le dédoublement de la personnalité et le somnambulisme.

Il y a quelques années, j'ai émis, dans cette *Revue*, à propos de l'histoire de Félicité, l'hypothèse que le dédoublement de la personnalité n'était qu'une exagération du somnambulisme, un *somnambulisme total*, mais j'avais renoncé à cette explication. Depuis ce temps, d'autres faits ont été observés qui m'engagent à revenir à cette idée, adoptée, du reste, par la plupart des observateurs d'aujourd'hui. Je vais citer quelques-uns de ces faits, en y ajoutant une analyse de l'histoire de Félicité et en les interprétant à ce point de vue. J'ajouterai quelques généralités sur le sujet.

La conscience, la personnalité, le moi sont, comme le dit Littré, *ce qui fait qu'une personne est elle et non pas une autre*; bien que ces mots aient une signification différente, ils rendent la même pensée que tout le monde comprend. Chacun de nous a donc sa personnalité, laquelle est un ensemble de faits physiques moraux et intellectuels qui nous caractérisent. Seulement, il est des états morbides qui altèrent cette personnalité et qui donnent à celui qui en est atteint l'apparence d'avoir deux moi, deux personnalités, deux consciences. C'est le plus caractérisé de ces états dont je vais m'occuper.

L'état dont il est ici question est comme un maximum; il en est donc d'autres où le moi est plus ou moins dédoublé. Je vais en rappeler quelques-uns qui sont plus connus qu'analysés scientifiquement.

Le plus vulgaire est le rêve; il est de tous les jours. Dans le rêve, l'intelligence privée de la coordination des idées et de l'action des sens représente une personnalité différente de celle de la veille, personnalité souvent considérable bien qu'incomplète. Tous nous avons deux existences: la veille et le sommeil; l'ivrogne a aussi deux vies: l'état ordinaire et l'ivresse pendant laquelle il peut agir avec une apparence de raison.

Il en est de même de l'aliéné qui, de plus, croit souvent être une autre personne; enfin le somnambulisme spontané ou provoqué.